

# BEST AVAILABLE COPY

◎Int.-Cl.  
C 08 g 23/08  
C 07 c 43/02  
◎日本分類  
26(0)H 13  
26(5)H 181  
26(5)H 012  
18 D 14  
16 C 45

◎日本国特許庁

①特許出願公告

昭49-49198

## 特許公報

②公告 昭和49年(1974)12月25日

発明の数 1

(全6頁)

1

### ◎新しい界面活性剤の製造方法

③特 願 昭46-45084  
④出 慮 昭46(1971)6月21日  
公 開 昭48-11400  
⑤昭48(1978)2月18日  
⑥発明者 藤本武彦  
京都市東山区泉涌寺五葉の辻町7  
の3  
同 細要  
京都市東山区山科御陵牛尾町1の  
1  
同 谷村泰宏  
京都府乙訓郡向日町寺戸大牧14  
⑦出願人 三洋化成工業株式会社  
京都市東山区一橋野本町11の1  
⑧代理人 弁護士 藤原光彦

### ◎特許請求の範囲

1 塵素数1~24であつてヒドロキシル基またはカルボキシル基1個を含む有機化合物にステレンオキサイドを付加重合させ、さらに該有機化合物1モルに対し1~4.5モルの割合で低級アルキレンオキサイドを付加重合させることを特徴とする新しい界面活性剤の製造方法。

### 発明の詳細な説明

本発明は塵素数1~24であつてヒドロキシル基またはカルボキシル基1個を含む有機化合物にステレンオキサイドを付加した親油基成分に親水基として1~4.5モルの低級アルキレンオキサイドを行加することからなる新しい界面活性剤の製造方法に関するものである。

界面活性剤の性質は親油基と親水基の種類および分子量によつて影響される。特に界面活性剤を乳化剤に応用する場合、親油基の種類が適していないと親水基をいろいろ変えても、その界面活性剤は充分な効果を發揮することができない。

一般に親油基に芳香核を有する非イオン界面活性剤は、農薬用、石油樹脂用などの乳化剤の構成成分として有用であり、広く応用されている。従来、広く応用されている親油基成分としては特許公報昭81-7549、昭85-9950、昭37-7500、昭88-6799、昭40-58524、昭41-920、昭41-07828、昭41-13877、昭42-10960、昭44-16920、昭45-13878などにみられるように、アルキルフェノール類、エニルフェノール類、シクロヘキシルフェノール類、ベンジルフェノール類、ステレン化フェノール(またはステレン化エニルフェノール)類、およびこれらのホルマリン縮合物、タル酸エステル類などを上げることができる。

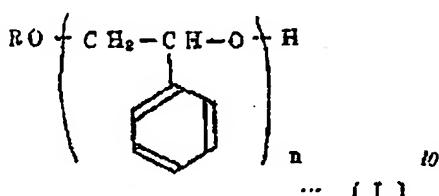
しかし上記の親油基成分からなる非イオン界面活性剤は充分な乳化性を發揮しない場合が多く、また充分な乳化性を発揮させるようにするには親油基成分の製造工程が複雑になるなどの欠點がある。

本発明の方法によつて得られるオキシフエニルエチレン基(ステレンオキサイドの開環した基)を親油基の一部に導入した新しい非イオン界面活性剤は、親油基に任意にステレンオキサイドを導入し所望の分子量にすることができるため各種の被乳化物質に対しすぐれた乳化、分散性を發揮することができる。本発明は、塵素数1~24であつてヒドロキシル基またはカルボキシル基1個を含む有機化合物に、ステレンオキサイドを付加重合させ、さらに該有機化合物1モルに対して1~4.5モルの割合で低級アルキレンオキサイドを付加重合させることを特徴とする界面活性剤の製法であり、生成物はオキシフエニルエチレン基を含むポリオキシアルキレングリコール、エーテルあるいはエステルからなる。

本発明の方法は次の2段階から成つている。  
第1段階において、塵素数1~24であつてヒ

3

ドロキシル基またはカルボキシル基1個を含む有機化合物のステレンオキサイドを付加重合させる。このようにして得られる化合物は、一般式では次式〔I〕のごとく考えることができる。



(ただし式中Rは炭素数1~24であつてヒドロキシル基またはカルボキシル基1個を含む有機化合物の残基、nは1以上)

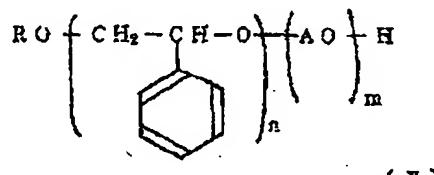
なお、一般式では式〔I〕以外にも幾つか考へら  
れるが、一般式〔I〕で代表される。Rで示され  
る型基を提供する炭素数1~24であつてヒドロ  
キシル基またはカルボキシル基1個を含む有機化  
合物としては、一般にメタノール、エタノール、  
イソブローノール、n-ブタノール、アミルアルコ<sup>20</sup>  
ール、オクタノール、ウラリルアルコール、ド  
デシルアルコール、セチルアルコール、ステアリ  
ルアルコール、オレイルアルコール等の天然アル  
コール類または合成アルコール類；フェノール、  
ブチルフェノール、ヘキシルフェノール、オクテ<sup>25</sup>  
ルフェノール、ノニルフェノール、デシルフェノ  
ール等のフェノール類；ジブチルフェノール、ジ  
アミルフェノール、ジオクチルフェノール等のジ  
アルキルフェノール類；オルソフエニルフェニ  
ル、パラフエニルフェノール等のフェニルフェノ<sup>30</sup>  
ール類；ラウリン酸、ミリスチン酸、バルミチン  
酸、ステアリン酸、オレイン酸、リノール酸、リ  
シノレイン酸等のモノカルボン酸類等を用いるこ  
とができる。

上記した活性水素を含む化合物とステレンオキ<sup>35</sup>  
サイドとの付加反応は通常苛性カリ、苛性ソーダ  
等のアルカリ触媒を用い、温度100~200°C、  
常圧ないし加圧下（好ましくは加圧下）で行なう  
ことができる。アルカリ触媒以外にパラトルエン  
スルホン酸、活性白土等の酸性触媒を用いても合<sup>40</sup>  
成することができる。ステレンオキサイドの付加  
モル数nは1以上であるが界面活性から考え1~  
4モルが好ましい。

つづいて第2段階においては、第1段階において、  
1710~1750cm<sup>-1</sup>（エステルのカルボキ

4

て得られた生成物に低級アルキレンオキサイドを  
付加重合させ本発明における最終生成物を得る。  
一般式では次式〔II〕のごとく考えることができ  
る。



（ただしRおよびnは上記の定義と同じ、Aは炭  
素数2~4のアルキレン基、mは任意の整数）

オキシアルキレン基の導入はアルキレンオキサ  
イドの単独または2種以上の付加好ましくはエテ  
レンオキサイド単独付加またはエチレンオキサイ  
ドとプロピレンオキサイドおよびまたはブチ  
レンオキサイドをランダムもしくはブロック状に付  
加することによつて行なわれる。

アルキレンオキサイドの付加モル数は親油基の  
種類（原料物質の種類およびステレンオキサイド  
の付加モル数）や生成物の用途によつて異なるが、  
好ましくは8~45モルである。アルキレンオキ  
サイドを2種以上用いる場合充分な親水性を得る  
ためにはそのうち少なくとも80重量%はエテ  
レンオキサイドであることが好ましい。

アルキレンオキサンの付加は従来から知られ  
ている方法によつて行なうことができ、たとえば  
ステレンオキサイド付加のところ述べたと同様  
の条件で反応を行なうことができる。

本発明の方法によつて得られる化合物は淡黄色  
液状ないし淡黄固状であり、水には一概に透明に  
溶解するかあるいは分散する。また有機溶剤、特に  
芳香族系溶剤、塩化溶剤、アルコール系溶剤に  
一般によく溶解する。

赤外線吸収スペクトルでは1850cm<sup>-1</sup>（ポ  
リオキシエチレンまたはポリオキシブチレンの第  
2級炭素）、1880cm<sup>-1</sup>（ポリオキシプロピ  
レンの第2級炭素）、1050~1150cm<sup>-1</sup>  
(エーテル結合)、1600および1600cm<sup>-1</sup>  
(ポリオキシエニルエチレンのフェニル基およ  
びその他のフェニル基)、720cm<sup>-1</sup>および  
770cm<sup>-1</sup>（ポリオキシエニルエチレンのフ  
エニル基その他のベンゼン核のモノ置換体）、  
1710~1750cm<sup>-1</sup>（エステルのカルボキ

5

シル基)などに特性吸収が現れる。

本発明の方法によると前記したようにステレンオキサイドの量を変えることによつて親油基の分子量を調節し所望の親油基にすることができるため、種々の性質の界面活性剤を得ることができる。5 本発明の生成物はたとえばドチルベンゼンスルホン酸塩のようなアニオン界面活性剤と併用することにより、各種の核乳化、分散物質に対しすぐれた乳化分散性を示す。特に農薬用乳化分散剤および石油樹脂用乳化剤などとして有用である。

次に実施例をもつて詳述する。

#### 実施例 1

ポリオキシエチレン(1.3モル)ポリオキシフエニルエチレン(8モル)付加メタノールの製造方法

(1) ポリオキシフエニルエチレン(8モル)付加メタノールの製造

##### 原 料 :

メタノール	82 g (1モル)
ステレンオキサイド	360 g (8モル)
苛性カリ	1.2 g

##### 操 作 :

オートクレーブ中にメタノールと苛性カリを入れ、オートクレーブ内の空気を窒素で置換したのち、攪拌下、温度100~160℃、ゲージ圧4 Kg/cm<sup>2</sup>以下でステレンオキサイドを少しずつ投入し反応させる。投入終了後、ゲージ圧0 Kg/cm<sup>2</sup>になるまで攪拌を継続する。その後未反応のステレンオキサイドを減圧下で除去する。

(2) ポリオキシエチレン(1.3モル)ポリオキシフエニルエチレン(8モル)付加メタノールの製造

##### 原 料 :

ポリオキシフエニルエチレン(3モル)	付加
メタノール	296 g (0.5モル)
エチレンオキサイド	286 g (6.6モル)
苛性カリ	1.2 g

##### 操 作 :

オートクレーブ中にポリオキシフエニルエチレン(3モル)付加メタノールおよび苛性カリを入れる。オートクレーブ内の空気を完全に窒素ガスに置換する。温度100~180℃、ゲージ圧0~8 Kg/cm<sup>2</sup>の条件下でエチレンオキ

6

サイドを投入し付加重合させる。その後触媒の苛性カリを酸で中和し目的の生成物を得る。

#### 実施例 2

ポリオキシエチレン(1.4モル)ポリオキシフエニルエチレン(2モル)付加ラウリルアルコールの製造方法

(1) ポリオキシフエニルエチレン(2モル)付加ラウリルアルコールの製造

##### 原 料 :

ラウリルアルコール	186 g (1モル)
ステレンオキサイド	240 g (2モル)
苛性カリ	1.3 g

##### 操 作 :

実施例1と同様の操作で反応させる。

(2) ポリオキシエチレン(1.4モル)ポリオキシフエニルエチレン(2モル)付加ラウリルアルコールの製造

##### 原 料 :

ポリオキシフエニルエチレン(2モル)	付加
ラウリルアルコール	218 g (0.5モル)
エチレンオキサイド	808 g (7.0モル)
苛性カリ	1.0 g

##### 操 作 :

実施例1と同様の操作で反応させて目的の生成物を得る。

#### 実施例 3

ポリオキシエチレン(1.4モル)ポリオキシフエニルエチレン(2モル)付加ラウリルアルコールの製造方法

##### 原 料 :

ポリオキシフエニルエチレン(2モル)	付加
ラウリルアルコール	218 g (0.5モル)
プロピレンオキサイド	290 g (2.5モル)
エチレンオキサイド	808 g (7.0モル)
ナトリウムメチラート	8.2 g

##### 操 作 :

オートクレーブ中に実施例2の第1段階で製造したポリオキシフエニルエチレン(2モル)付加ラウリルアルコールおよびナトリウムメチラートを入れる。オートクレーブ中の空気を窒素ガスに置換する。温度110~160℃、ゲージ圧0~8 Kg/cm<sup>2</sup>の条件下でプロピレンオキサイド、エチレンオキサイドの順序で順次投入し付加重合させる。その後触媒のナトリウム

7

8

メチラートを酸で中和し目的の生成物を得る。

## 実施例 4

ポリオキシエチレン(3.5モル)フェニルエチレン付加ノニルフェノールの製造方法

## (1) フェニルエチレン付加ノニルフェノールの製造

## 原 料 :

ノニルフェノール 220g (1モル)

ステレンオキサイド 120g (1モル)

苛性カリ 0.7g

## 操 作 :

実施例1と同様の操作で反応させる。

## (2) ポリオキシエチレン(3.5モル)フェニルエチレン付加ノニルフェノールの製造

## 原 料 :

フェニルエチレン付加ノニルフェノール

170g (0.5モル)

エチレンオキサイド 770g (17.5モル)

苛性カリ 8.8g

## 操 作 :

実施例1と同様の操作で反応させ、目的の生成物を得る。

## 実施例 5

ポリオキシエチレン(1.7モル)ポリオキシプロピレン(5モル)フェニルエチレン付加ノニルフェノールの製造方法

## 原 料 :

フェニルエチレン付加ノニルフェノール

170g (0.5モル)

プロピレンオキサイド 145g (2.5モル)

エチレンオキサイド 874g (8.5モル)

苛性カリ 2.1g

## 操 作 :

実施例3と同様の操作で反応し目的の生成物を得る。

## 実施例 6

ポリオキシエチレン(1.5モル)ポリオキシフェニルエチレン(4モル)付加オルソ40

## (1) ポリフェニルエチレン(4モル)付加オルソ40 実施例 8

フェニルフェノールの製造

## 原 料 :

オルソフェニルフェノール

170g (1モル)

ステレンオキサイド 480g (4モル)

パラトルエンスルホン酸 1.8g

## 操 作 :

実施例1と同様の操作で反応させる。

## (2) ポリオキシエチレン(1.5モル)ポリオキシ

フェニルエチレン(4モル)付加オルソフェニルフェノール

## 原 料 :

ポリオキシフェニルエチレン(4モル)付加

オルソフェニル 825g (0.5モル)

エチレンオキサイド 880g (7.5モル)

苛性カリ 1.8g

## 操 作 :

実施例1と同様の操作で反応させ目的の生

## 15 物を得る。

## 実施例 7

ポリオキシエチレン(2.5モル)ポリオキシブレン(4モル)ポリオキシフェニルエチレン(6モル)付加フェノールの製造方法

## 20 (1) ポリオキシフェニルエチレン(6モル)付加

## フェノール

## 原 料 :

フェノール 94g (1モル)

ステレンオキサイド 720g (6モル)

苛性カリ 2.5g

## 操 作 :

実施例1と同様の操作で反応させる。

## (2) ポリオキシエチレン(2.5モル)ポリオキシブレン(4モル)ポリオキシフェニルエチレン(6モル)付加フェノール

## 原 料 :

ポリオキシフェニルエチレン(6モル)付加

フェノール 407g (0.5モル)

1,2-エーテルオキサイド 144g (2モル)

エチレンオキサイド 550g (12.5モル)

苛性カリ 3.8g

## 操 作 :

実施例8と同様の操作で目的の生成物を得る。

## 40 実施例 8

ポリオキシエチレン(1.8モル)ポリオキシフェニルエチレン(8モル)付加ラウリン酸の製造方法

## (1) ポリオキシフェニルエチレン(8モル)付加

## ラウリン酸

## 原 料 :

ラウリン酸 200 g (1モル)  
 メチレンオキサイド 360 g (3モル)  
 苛性カリ 1.1 g

## 操作 :

実施例1と同様の操作で反応させる。

(2) ポリオキシエチレン (18モル) ポリオキシエニルエチレン (3モル) 付加ラウリン酸

## 原 料 :

ポリオキシフエニルエチレン (3モル) 付加  
 ラウリン酸 280 g (0.5モル)  
 エチレンオキサイド 396 g (3モル)  
 苛性カリ 1.4 g

## 操作 :

★実施例1と同様の操作で目的の生成物を得る。

★実施例1と同様の操作で目的の生成物を得る。

## 実施例 9

ポリオキシエチレン (21モル) ポリオキシエビレン (10モル) ポリオキシフエニルエチレン (3モル) 付加ラウリン酸の製造方法

## 原 料 :

ポリオキシフエニルエチレン (3モル) 付加  
 ラウリン酸 280 g (0.5モル)  
 プロピレンオキサイド 290 g (5モル)  
 エチレンオキサイド 462 g (10.5モル)  
 苛性カリ 2.2 g

## 操 作 :

実施例3と同様の操作で目的の生成物を得る。  
 上記の実施例1～9で製造された化合物の性質

★15を第1表に示す。

第 1 表

## 生 成 物 の 脣 性 質

実施例 番	外 観	沸 点 (°C)	O H - V	濃 度 (%)	表 面 強 力 (dynes/cm)	浸透力 (秒)
1	淡黄色液状	81	62	0.10 0.01	42 45	15.2 —
2	淡黄色液状	75	57	0.10 0.01	86 88	8.4 —
3	淡黄色液状	52	46	0.10 0.01	89 40	4.1 —
4	淡黄色固体	100<	35	0.10 0.01	42 43	5.7 —
5	淡黄色ペースト状	73	41	0.10 0.01	39 42	2.3 —
6	淡黄色固体	92	45	0.10 0.01	41 48	8.2 —
7	淡黄色固体	85	80	0.10 0.01	42 43	10.6 —
8	淡黄色ペースト状	100<	45	0.10 0.01	87 40	8.1 —
9	淡黄色ペースト状	—	33	0.10 0.01	41 42	5.8 —

## (注)測定方法

沸点: 2%水溶液の沸点、O H - V: 水酸化ビリジン法、表面張力: テイスイ表面張力計

II

使用、水温 20°C、浸透力：キャンバス自然沈降法（試験布キャンバスは縦6号、1.5 cm × 1.5 cm）  
実施例で記載した本発明によつて製造された化  
合物の具体的な応用例（農薬または石油樹脂に応  
用）を以下に示す。

## 乳化剤配合例

乳化剤 1	実施例 2 の化合物	6.2%
	界面活性剤 A	8.8%
乳化剤 2	実施例 6 の化合物	6.0%
	界面活性剤 A	4.0%
乳化剤 3	実施例 6 の化合物	3.6%
	界面活性剤 B	2.1%
	界面活性剤 A	4.8%
乳化剤 4	実施例 4 の化合物	1.5%
	実施例 8 の化合物	4.0%
	界面活性剤 A	4.5%
乳化剤 5	実施例 7 の化合物	1.6%
	実施例 9 の化合物	4.2%
	界面活性剤 A	4.2%
乳化剤 6	実施例 1 の化合物	4.5%
	界面活性剤 B	2.4%
	界面活性剤 A	3.1%
乳化剤 7	実施例 9 の化合物	3.7%
	界面活性剤 C	2.0%
	界面活性剤 A	4.8%

(注) 界面活性剤 A、B および C はそれぞれド  
デシルベンゼンスルホン酸カルシウム、ポ  
リオキシエチレン(3.0モル)付加ソルビ  
タンモノオレエートおよびポリオキシエチ  
レン(3.0モル)付加ヒマツ油を示す。

## 農業製剤配合例

例 1	マラソン	5.0%
	キシレン	4.0%
	乳化剤 1	1.0%
例 2	スマチオン	5.0%
	キシレン	4.0%
	乳化剤 1	1.0%
例 3	ダイアジノン	5.0%
	キシレン	4.0%
	乳化剤 2	1.0%
例 4	マラソン	9.0%

II

乳化剤 8	1.0%
リンデン	1.0%
キシレン	8.7%
乳化剤 4	3.9%
EPN	5.0%
キシレン	4.5%
乳化剤 5	5.0%

上記いずれの農業製剤例も良好な乳化性を示す。

例 5	マラソン	5.0%
	キシレン	8.0%
	市販乳化剤	2.0%
例 6	スマチオン	5.0%
	キシレン	8.5%
	市販乳化剤	1.5%

市販乳化剤を用いた場合は乳化剤を 1.5 ~ 2.0  
多使用しないと良好な乳化性を示さない。

比較例 1	マラソン	5.0%
	キシレン	8.0%
	市販乳化剤	2.0%
比較例 2	スマチオン	5.0%
	キシレン	8.5%
	市販乳化剤	1.5%

市販乳化剤を用いた場合は乳化剤を 1.5 ~ 2.0  
多使用しないと良好な乳化性を示さない。  
石油樹脂乳化剤

処方	石油樹脂	4.5%
	乳化剤	7%
	水	48%

乳化剤として「乳化剤 7」または「乳化剤 6」  
を用いた場合はいずれも良好な乳化物を得る。乳  
化剤としてポリオキシエチレン(8モル)付加ノ  
ニルフェノール 9.0% とポリオキシエチレン(4  
モル)付加ラクリックアマイド 1.0% とからなる  
公知の乳化剤を用いた場合は粒子が粗く実用に供  
し得ない。

以上のように、本発明によつて得られる化合物  
9.0% は、ドデシルベンゼンスルホン酸塩と併用するこ  
とにより、すぐれた乳化・分散性を発揮する。特  
に農業噴霧エマルジョンを調製する時の乳化剤、  
または石油樹脂の乳化剤として有用である。本發  
明の化合物からなる乳化剤は市販乳化剤に比べ少  
35 ない使用量ですぐれた分散性を示し、その優秀性  
が立証される。

## ◎引用文献

40 特公昭38-5670

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**